Der neue

Eisenoxalat-Entwickler

und dessen

Vergleichung mit dem Pyrogallus-Entwickler.

Von

Dr. Josef Maria Eder.

Separat-Abdruck aus der Photographischen Correspondenz.

Wien und Leipzig.
Verlag der Photographischen Correspondenz (Dr. E. Hornig).
Leipzig: Hermann Vogel, vormals Rudolf Weigel's Buchhandlung.
1880.

Buchdruckerei von Carl Gerold's Sohn in Wien.

Man hörte über den neuen Eisenoxalat-Entwickler viel Lob, aber auch manche zurückhaltende Ansicht. Trotz aller Anempfehlung wurde dem Anfänger gerathen, lieber beim alten, erprobten und bewährten Pyrogallus-Entwickler zu bleiben. Dann fand man das Eisenoxalat wohl beim Gelatine-Emulsionsverfahren gut und auch besser als die Pyrogallussäure, dagegen glaubte man, er passe weniger für die Collodion-Emulsion. Die meisten endlich kümmerten sich um das Eisenoxalat gar nicht, sondern blieben ohne allen Grund beim Alten.

Hat die Anwendung des Eisenoxalates (richtiger Kalium-Eisenoxalates) irgend welche Uebelstände im Gefolge? Wirkt es energischer als die alkalische Pyrogallussäure, oder langsamer? Welches von beiden Mitteln neigt sich eher zu unregelmässigen Reductionen, zu Schleierbildungen? Ist das Eisenoxalat nur für eine gewisse Art von Bromsilber-Emulsionen verwendbar oder für alle Modificationen derselben?

Die Beantwortung dieser Fragen machten Herr Hauptmann V. Tóth und ich uns zur Aufgabe und stellten eine grössere Reihe von Versuchen an. Zunächst erzeugten wir uns reines Ferro-Oxalat und Kaliumoxalat. Als das beste Verhältniss, das neutrale Kaliumoxalat in Wasser zu lösen, fanden wir 25 g (bis 30 g) in 100 ccm destillirtem Wasser. Das neutrale Salz ist schwer käuflich zu bekommen, deshalb lösten wir 100 g Kleesalz (ein Gemenge von zweifach- und vierfach-oxalsaurem Kali) in $^1/_2$ Liter heissem Wasser und versetzten die Lösung mit festem gereinigten kohlensauren Kali[1]), bis eine schwach alkalische Reaction bemerkbar war und setzten dann etwas Oxalsäure zu. Die hiebei auftretende schwach saure oder neutrale Reaction der Lösung ist ein unabweisliches Erforderniss, wenn schleierlose und klare Negative resultiren sollen. Die schwach saure Reaction ist um so vortheilhafter, als beim nachfolgenden Auflösen von Eisenoxalat in der Flüssigkeit sich leicht ein basisches Eisenoxydsalz ausscheidet und dann eine anfänglich neutrale Lösung deutlich alkalisch reagirt und dicke Schleier verursacht.

Die Kaliumoxalat-Lösung wird im Vorrathe hergestellt und ist unbegrenzt haltbar. Das Natriumoxalat eignet sich wegen seiner geringeren Löslichkeit im Wasser weniger zu unserem Zwecke als das Kaliumsalz.

Vor dem Gebrauche löst man 6—10 g Eisenoxalat in 100 ccm der Kaliumoxalat-Lösung, indem man das Gemenge in einer Porcellanschale erwärmt. Die rothe Lösung ist nach dem Filtriren und Erkalten zum Gebrauche fertig. Da der Hervorrufer kräftiger wirkt und eine kürzere Belichtung der Platten erfordert, wenn er concentrirter ist, so ist die grössere Menge von Eisenoxalat (10 g) vorzuziehen. Die nicht filtrirte Lösung hält leicht festes Eisenoxalat in Suspension, welches beim Hervorrufen sich auf

[1]) Wir bedienen uns mit Vorliebe des doppelt-kohlensauren Kali, welches sehr rein in den Handel kommt. Gereinigte Pottasche (namentlich aus Weinstein erzeugte) wird ebenfalls gute Dienste leisten. Unreine, rohe Pottasche bewirkt, dass die damit abgestumpfte Kleesalzlösung die Eisenvitriollösung (s. u.) trübt, wenn auch die richtigen Verhältnisse sonst eingehalten sind.

die Platten lagert und punktartige Flecken am Negativ gibt. Diese Lösung ist 2—3 Tage, aber nicht länger, haltbar. Nach dieser Zeit verliert sie rasch ihre Wirksamkeit.

Der Eisenoxalat-Entwickler muss neutral oder schwach sauer, darf aber niemals alkalisch reagiren. Oft kommt es vor, dass er (trotzdem dass die ursprüngliche Kaliumoxalat-Lösung sauer reagirte) nach dem Auflösen des Eisensalzes alkalisch reagirt. Die alkalische Reaction wird durch Hinzufügen von einigen wenigen Tropfen starker Oxalsäurelösung oder Eisessig (wir bedienen uns meistens des letzteren) beseitigt. Es schadet nicht, wenn die Reaction jetzt sehr deutlich sauer ist. Ein Uebermass von Säure verzögert aber die Entwicklung auffallend. Der Zusatz einer alkalisch reagirenden Substanz zum neutralen Kalium-Eisenoxalat-Entwickler ist als geradezu schädlich zu bezeichnen (Schleierbildung) und deshalb verwerfen wir den Zuckerkalk[1]) u. dgl. im Eisenentwickler, ja empfehlen im Gegensatz dazu sogar Säurezusatz.

Die Lösung wirkt in der angegebenen Concentration ausserordentlich stark reducirend. Bromsilber wird — auch wenn das Licht gänzlich ausgeschlossen war — allmälich davon reducirt, sehr rasch aber beim Erwärmen. Das belichtete Bromsilber wird augenblicklich geschwärzt. In der Praxis bewährt sich dieser starke Eisenentwickler ohne Bromidzusatz nicht, denn er bewirkt in kurzer Zeit eine Schwärzung oder mindestens starke Verschleierung der ganzen Platte, obschon auch das Bild sehr deutlich herauskommt. Sollen Schleier vermieden werden, so muss dem Hervorrufer unbedingt Bromkalium, ungefähr in demselben Verhältnisse wie bei der alkalischen Pyrogallussäure, zugesetzt werden. Die bromkaliumhältige Eisenoxalat-Lösung wirkt nur sehr langsam auf das nicht belichtete Bromsilber, dagegen rasch auf das belichtete. Dadurch, dass das nicht belichtete Bromsilber der reducirenden Wirkung der Eisenauflösung so gut widersteht, während das belichtete rasch geschwärzt wird, erklärt sich das günstige Verhalten des Eisenoxalates als Hervorrufer von Bromsilberplatten.

Wir wählten zu unseren Untersuchungen aus verschiedenen Gründen in erster Linie Collodion-Emulsionen. Alle Bromsilber-Emulsionen arbeiten mit dem Eisenoxalat gut, nur darf nicht freies Silbernitrat zugegen sein, denn sonst sind Verschleierungen und das Entstehen flauer Bilder schwer zu vermeiden; das freie Silbernitrat muss durch lösliches Bromid oder Chlorid abgesättigt sein. Zuviel Chlorsilber in der Emulsion ist ebenfalls schädlich, weil dieses rascher vom Eisenoxalat reducirt wird als Bromsilber (ohne deshalb empfindlicher zu sein) und chlorsilberhaltiges Bromsilber sich allzuleicht verschleiert. Z. B. gibt die Emulsion nach Chardon, ferner Liesegang's und Wilde's Collodion-Emulsion mit Eisenoxalat recht gute Resultate. Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat präparirt, geben, wenn sie auch sehr sorgfältig gewaschen wurden, schleierige Platten; dagegen hilft nur sehr viel Bromkalium im Hervorrufer und dabei werden die Bilder doch noch nicht gut, sondern hart und mangelhaft.

---

[1]) Von Chardon vorgeschlagen. (S. Photogr. Corresp. Nr. 187, pag. 125.)

Es wurden folgende Entwickler mit einander verglichen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Obige Kalium-Eisenoxalat-Lösung mit 6—7 % Eisenoxalat . .	30 ccm	20 ccm	15 ccm	10 ccm	5 ccm
Bromkaliumlösung (1 : 15) . .	10 Tr.	10 Tr.	10 Tr.	10 Tr.	10 Tr.
Wasser	—	10 ccm	15 ccm	20 ccm	25 ccm

und ferner als weiteres Vergleichsobject ein alkalischer Pyrogallus-Entwickler von folgender Zusammensetzung verwendet, welcher sich sonst als vortrefflich bewährt hat:

Anderthalb-kohlensaure Ammonlösung (1 : 6)	20 ccm
Alkoholische Pyrogallussäure-Lösung (5perc.)	5 ccm
Bromkaliumlösung (1 : 10)	10—12 Tr.

Natürlich wurde dafür gesorgt, dass die Hervorrufer an gleichmässig präparirten und exponirten Platten versucht wurden.

Es zeigte sich, dass der concentrirte Eisenoxalat-Entwickler energischer wirkt, als die Pyrogallussäure, denn während letztere das Bild in etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Minute erst zum Vorschein brachte und etwa 2 Minuten bis zum völligen Heraustreten des Bildes beanspruchte, machte der erstgenannte das Bild sofort nach dem Eintauchen erscheinen und dieses war nach kaum $^1/_4$ Minute schon vollständig und ebenso intensiv und brillant geworden. Sogar der schon stark verdünnten Eisenlösung II und III kam noch ein kräftigeres Hervorrufungsvermögen zu als der concentrirten Pyrogalluslösung. Die Lösung IV brachte das Bild ungefähr in derselben Zeit als die Pyrogallussäure hervor, das Bild war ebenso intensiv (grelle weisse Stellen eines Gypsgegenstandes waren nahezu undurchsichtig) und ausserordentlich zart und schön modellirt, aber noch klarer als das mit Pyrogallus entwickelte, obschon dieses auch nicht als verschleiert bezeichnet werden konnte. Die noch stärker verdünnten Lösungen aber zeigten schon eine schwächere und langsamere Wirkung und nur eine verlängerte Entwicklung brachte bei V noch alle Details heraus; in dieser Concentration ist der Entwickler noch ganz gut verwendbar, aber in noch verdünnterem Zustande zu wenig kräftig, er ähnelt dann in der Wirkung den vor einiger Zeit noch gebräuchlichen verdünnten Pyrogallusentwicklern, und ist nur in Ausnahmsfällen, wenn das Negativ überexponirt wurde, empfehlenswerth.

Es ist charakteristisch, dass der concentrirte Eisenoxalat-Entwickler trotz seiner blitzartig schnellen Wirkung (es war die Expositionszeit für den Hervorrufer III und IV gerade recht, für I etwas zu lang gewesen) das Negativ n i c h t verschleierte — ein grosser Vortheil bezüglich der Sicherheit des Arbeitens; natürlich muss das Negativ rechtzeitig abgespült werden. Der concentrirte Eisenoxalat-Entwickler wirkt also energischer und gestattet auch eine kürzere Expositionszeit (etwa ein Drittel?) als die erwähnte stark alkalische Pyrogallus-Entwicklung mit kohlensaurem Ammoniak. Jedoch arbeitet auch die Entwicklung II und III sehr rasch und regelmässig, so dass es noch fraglich erscheint, ob nicht diese Lösungen wegen ihres ruhigeren und allmälig wachsenden Entwickelns des Bildes von U n g e ü b t e n a n f a n g s verwendet werden sollen. Wir sind aber der Thatsache, dass der concentrirten Eisenlösung die grösste Wirkung zukommt, wohl bewusst und heben die trefflichen Wirkungen der verdünnten Lösungen nur deshalb hervor, damit nicht Jemand, welcher beim

Arbeiten in grossem Format sich grösserer Flüssigkeitsmassen bedient, von dem Vermengen des Entwicklers mit Wasser sich abhalten lässt; er muss aber dann länger belichten. Es scheinen die Entwickler II, III, IV auffallend langsamer zu wirken und selbst nach genügend langer Hervorrufung, wenn die Belichtung nicht verlängert wird nicht, ganz dieselben Details zu bringen, wie die concentrirte Lösung in kurzer Zeit.

Vergleicht man den 7perc. Eisenoxalat-Entwickler mit dem ammoniakalischen Pyrogallus-Entwickler Obernetter's und Haack's, so bemerkt man eine etwas raschere Wirkung des letzteren. Der letztere bringt das Bild rascher, weicher und detailreicher, wenn in beiden Fällen die Belichtung gleich lang und der Bromkaliumgehalt des Entwicklers der gleiche war. Durch Verminderung des Bromkalium im Eisenoxalat wird die Wirkung des letzteren, unbeschadet der Klarheit, gesteigert, während man beim Pyrogallusentwickler nicht so weit herabgehen kann, ohne Schleier zu erhalten. Der 8perc. Eisenoxalat-Entwickler kommt in der Wirkung dem Obernetter'schen Pyrogallus-Entwickler gleich, der 10perc. übertrifft ihn ein wenig.

Das Negativ entwickelt sich mit Eisenoxalat nicht nur schnell, sondern auch kräftig, intensiv und brillant. Dabei kann das Entstehen des Bildes sehr bequem und mit Sicherheit controlirt werden.

Die hellsten Stellen des Bildes erscheinen auf den Bromsilberplatten je nach der Zeitdauer der Exposition augenblicklich bis in einer halben Minute. Im Allgemeinen (fixe Regeln lassen sich nicht angeben) wird bei richtiger und reichlicher Belichtung das Bild in etwa 5 Secunden hervortreten und dann sehr deutlich, dunkel auf hellem Grunde, sich ausbilden; es werden nicht leicht Zweifel entstehen, ob das Negativ genügend lange entwickelt ist oder nicht. Dieses regelmässige Heraustreten des Bildes auf ganz intact weissem Grunde ist mit wahrem Vergnügen zu beobachten. Zugleich kann man bemerken, dass das Eisenoxalat durch die ganze Collodionschicht hindurch [1]) wirkt und das hervorgerufene Bild gegen Ende der Operation schon vor dem Fixiren sehr gut auf der Rückseite der Platte sichtbar ist. Die Folge dieser Wirkung ist die bemerkenswerthe Kraft der Negative bei deren gänzlicher Schleierlosigkeit, welche jede nachträgliche Verstärkung überflüssig macht, falls die Expositionszeit nicht viel zu kurz gegriffen war.

Der Farbenton der mit Eisenoxalat hervorgerufenen Negative gleicht den auf nassem Wege hergestellten sehr und ist ganz den durch Pyrogallus und kohlensaures Ammon erhaltenen ähnlich, d. h. mehr schwärzlich, mit einem Stich in's Blaugraue, vorausgesetzt, dass in beiden Fällen Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid oder Chlorid verwendet wurde. Die mit Pyrogallussäure und Aetzammoniak entwickelten Gelatine-Emulsionsplatten sind gelbbraun. Es ist sehr leicht zu beurtheilen, ob ein mit Eisen hervorgerufenes Negativ genügend dicht ist und ob es nachgekräftigt werden muss oder nicht, was bei dem gelblichen Ton der mit Pyrogallus und Aetzammon entwickelten oft schwierig ist.

---

[1]) Die Collodion-Emulsionsplatten werden von dem Hervorrufer mit 40° Alkohol übergossen, dann mit Wasser abgespült. Auch Gelatineplatten können vor dem Hervorrufen mit Wasser benetzt oder eingeweicht werden, was das Hervorkommen des Bildes beschleunigt; es ist aber durchaus nicht nothwendig.

Die Wirkung des Eisenoxalat-Entwicklers ist nach einer einmaligen Verwendung nicht erschöpft. Die in der Tasse oder senkrechten Cuvette befindliche Flüssigkeit kann mehrmals hintereinander zum Hervorrufen neuer Platten benützt werden, ohne dass man sie zu erneuern braucht. Diese Beobachtung machte Dr. v. Monckhoven gleichzeitig mit uns. Wie viel Platten man in einer und derselben Eisenlösung hervorrufen kann, bevor die Lösung in hinderlichem Masse geschwächt wird, können wir vorläufig nicht genau angeben. Es hängt dies auch von der Zeit ab, während welcher die Eisenlösung an der Luft steht und von der Oberfläche, welche sie der Luft darbietet. So wird sich die Lösung in eine flache Schale ausgegossen, rascher oxydiren, als in einer aufrechtstehenden Cuvette, in welcher nur ein geringer Theil der Flüssigkeit der Luft dargeboten wird. Der alkalische Pyrogallus-Entwickler muss bekanntlich für jede Platte frisch gemischt werden und wenn dies bei der Eisenhervorrufung nicht nothwendig ist, so ist dies wieder ein Vorzug der letzteren [1]).

Der Bromkaliumzusatz ist ein unabweisliches Erforderniss, damit der Eisenoxalat-Entwickler keine Schleier gibt. Mit der Quantität dieses Zusatzes gingen wir anfangs nicht sehr vorsichtig um, sondern etwa so wie beim Pyrogallus-Entwickler. In der Meinung, dass ein zuviel nicht schade, setzten wir zu Beginn unserer Arbeiten 30—50 ccm einer 10perc. Bromkaliumlösung zu und sahen das Negativ in Folge dessen wohl brillant herauskommen, aber erhielten harte Platten. Die Hervorrufung dauerte, wenn nicht reichlich belichtet wurde, sehr lange, bis alle Details in den Halbschatten herauskamen und mittlerweile wurden die hellen Partien zu intensiv. Solche Platten geben nothwendig kreidige Copien. Es blieb also nichts übrig, als auch hier unsere eigenen vergleichenden Versuche zu machen. Wir setzten allmälig auf 100 ccm des Eisenhervorrufers 0·01—1 g Bromkalium zu und fanden, dass schon 0·1 Perc. vollständig hinreichte, um Verschleierung zu vermeiden. Der Gehalt von1 Perc. Bromkalium bewirkte, dass das Bild langsam und nur in den hellen Theilen zum Vorschein kam; an dem Bilde fehlten aber viele Details, welche durch andauerndes Entwickeln nicht herauskommen wollten. Es scheint fast, als ob viel Bromkalium in dem Eisenoxalat das latente Bild zurückgehen machen würde, während dem sich die hellsten Stellen bis zur Undurchsichtigkeit entwickeln. Es tritt also bezüglich der Wirkung eines Uebermasses von Bromkalium in dem Eisenoxalat derselbe Fall rascher ein, wie bei der Pyrogallussäure. Sollen mit einem 0·5 Perc. Bromkalium enthaltenden Eisenoxalat-Entwickler ebenso detailreiche und in den Halbschatten ausgebildete Negative erhalten werden, wie mit einem 0·1 Perc. Bromkalium enthaltenden, so muss für den ersten Fall länger belichtet werden. Dasselbe gilt für Bromammonium. Wir können also dem Satze Dr. Monckhovens: „Der Zusatz von Bromammonium verlängert nicht die Belichtungszeit, sondern nur die Dauer des Entwicklungsprocesses“ nicht

[1]) Wir können vorläufig angeben, dass ein Dutzend Platten im Verlauf eines Tages mit einer und derselben Eisenoxalat-Lösung, welche in einer Tasse sich befand, hervorgerufen wurde, ohne dass eine merkliche Schwächung des Bades gestört hätte. Es war soviel Bad in der Tasse, dass die Platte reichlich bedeckt war. Ohne Zweifel hätten sich noch mehr Platten entwickeln lassen. Ein einmal benütztes Bad noch am andern Tage zu verwenden ist nicht gut thunlich.

beipflichten und können unsere Ansicht, „der Zusatz von Bromid zum Eisenoxalat-Entwickler verlängert sowohl die Belichtungszeit, als auch die Dauer des Entwicklungsprocesses“, durchaus nicht ändern.

Wir bleiben vorläufig bei dem Gehalte von 0·1 Perc., als dem vortheilhaftesten, stehen und setzen der obenerwähnten Eisenlösung dieses Quantum vor dem Gebrauche zu. Zu diesem Ende fügen wir auf 100 ccm der Eisenoxalat-Lösung $1/_2$—1 ccm Bromkaliumlösung (1 : 10) zu, oder setzen noch lieber die Bromidlösung nur tropfenweise zu, damit wir nicht mehr davon beimischen, als zur Verhinderung des Schleiers nothwendig ist. Mitunter (z. B. bei der Reproduction von Stichen etc.) ist es erwünscht sehr contrastreiche Negative zu erhalten, dann kann der Gehalt an Bromkalium bis $1/_2$ Perc. d. i. 5 ccm der 10perc. Lösung pro 100 ccm Eisenlösung gesteigert werden. Ein stark saurer Eisenoxalat-Entwickler braucht im Allgemeinen weniger Bromkalium als ein schwach saurer und im ersteren Falle muss man mit dem Bromkaliumzusatz doppelt vorsichtig sein.

In der Photogr. Corresp. 1879, pag. 129, weist ein „Chemicus“ darauf hin, dass in den meisten Vorschriften für Eisenoxalat-Entwickler ein weitaus grösserer Ueberschuss von Kaliumoxalat angegeben ist, als das Eisenoxalat nach der Zusammensetzung des Kalium-Eisen-Doppelsalzes eigentlich braucht. Es ist aber wirklich nothwendig mit überschüssigem Kaliumoxalat zu operiren, weil das Auflösen des Eisenoxalates in der warmen Kaliumoxalatlösung viel mehr Zeit erfordert, wenn man nur die theoretische Menge des Kaliumsalzes nimmt. Dass ausser dem dadurch erwachsenden Zeitverlust auch wegen der verlängerten Digestion in der Wärme eher eine Oxydation des Eisens eintreten wird, ist wohl anzunehmen. Dieser Ueberschuss ist aber nicht nothwendig, wenn man Eisenvitriollösung mit Kaliumoxalat mischt (s. u.).

Sobald die erwähnte Lösung des Kalium-Ferro-Oxalates (oxalsaures Eisenoxydul-Kali) durch einige Tage an der Luft oder in einer halbleeren Flasche steht, scheiden sich prächtig smaragdgrüne, schiefe rhombische Säulen eines in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Doppelsalzes von Kalium-Ferrid-Oxalat (oxalsaurem Eisenoxyd-Kali) mit Kaliumoxalat aus (1 Th. dieses Salzes löst sich erst in 14 Th. kaltem Wasser). Sobald sich diese Krystalle am Boden zeigen, ist dies ein Anzeichen, dass ein Theil des Eisensalzes sich an der atmosphärischen Luft oxydirt hat und die Lösung schon erheblich geschwächt ist. Soll die Eisenoxalat-Lösung durch längere Zeit aufbewahrt werden, so muss sie in Flaschen bis dicht unter den Kork gefüllt und diese müssen ganz dicht verschlossen werden; in halbgefüllten Flaschen verdirbt sie bald. Die grünen Krystalle zeigen sich nur dann, wenn viel überschüssiges Kaliumoxalat vorhanden war. Hat man nur so viel Kaliumoxalat genommen, als zur Bildung von Kalium-Eisen-Oxalat ungefähr erforderlich ist, so bilden sie sich nicht mehr. Es begleiten dann die Oxydation überhaupt keine Krystallisationserscheinungen, weil sich nicht das erwähnte grüne an Kaliumoxalat reiche Oxydsalz, sondern ein leichter lösliches an Kaliumoxalat ärmeres Oxydsalz bildet, welches röthlich gefärbt und noch nicht untersucht ist.

Ausser diesen Versuchen mit reiner Lösung von Kalium-Eisenoxalat suchten wir auch das Verhalten eines Gemisches von Eisenvitriol

mit neutralem Kaliumoxalat kennen zu lernen. In diesem setzt sich das Eisensulfat mit dem Kaliumoxalat um und bildet Eisenoxalat, welches sich sofort in dem überschüssigen Kaliumoxalat auflöst; als Nebenbestandtheil entsteht Kaliumsulfat; die Angabe Carey Lea's: „Eine einfachere, aber nicht so zufriedenstellende Methode besteht darin, eine Lösung des Ferrosulfates zu einer concentrirten Lösung des neutralen Kaliumoxalates zu giessen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht", liess zwar keine guten Resultate vorhersehen; bei dem wirklich ausgeführten Versuche wurden aber unsere Erwartungen übertroffen, indem die aus Eisenvitriol gemischte Lösung gerade so gut arbeitete, als die reine Eisenoxalat-Lösung.

Wir verfahren auf folgende Weise: eine Lösung von 200 g Kleesalz in 1 l Wasser wird mit Kaliumcarbonat neutralisirt und andererseits eine separate Lösung von 100 g krystallisirtem Eisenvitriol in 300 ccm Wasser und etwa 2—4 Tropfen Schwefelsäure (um die Trübung der Vitriollösung durch basisches Oxydsalz beim Aufbewahren zu hindern) dargestellt. Beim Gebrauche werden $2^1/_2$—3 Vol. der Kaliumoxalat-Lösung mit 1 Vol. der Eisenvitriol-Lösung gemischt und auf 100 ccm der Mischung 5 Tropfen bis $^1/_2$ und 1 ccm Bromkaliumlösung (1 : 10) zugesetzt. (Vom Bromkaliumgehalt gilt das oben Gesagte.) Nach dem Mischen wird die Farbe der Lösung blutroth. Sollte sie einen gelblichen Niederschlag (Eisenoxalat) fallen lassen, so war zu wenig von der Kaliumoxalat-Lösung vorhanden. Sobald diese zugesetzt wird, verschwindet der Niederschlag. Wurde statt des neutralen oxalsauren Kali gewöhnliches „Kleesalz" genommen, so entsteht ein bleibender Niederschlag, über dem eine hellgelbe, unwirksame Flüssigkeit steht. Zur Entwicklung von Bromsilberplatten angewendet zeigten diese aus Eisenvitriol gemischten Oxalat-Entwickler eine eben so kräftige, reine und brillante Wirkung als die reine Kalium-Eisenoxalat-Lösung mit 5 bis 7 Perc. Eisenoxalat. Wir heben keine weiteren Einzelnheiten hervor, sondern begnügen uns zu sagen, die Wirkung war in beiden Fällen ganz dieselbe.

Die Methode sich den Eisenoxalat-Entwickler aus Eisenvitriol zu mischen, bringt unverkennbare Vorzüge mit sich. Man kann die Lösungen in der Kälte herstellen und mischt sie einfach vor dem Gebrauche. Dies ist viel einfacher, als das Auflösen des festen Eisenoxalates in dem Kaliumoxalat, das Erwärmen der Flüssigkeiten in einer Porcellanschale, Filtriren und Abkühlen der Lösung (sie darf niemals in warmem Zustande verwendet werden!) — Dies sind Operationen, welche sich nach der zuerst beschriebenen Methode alle 2—3 Tage wiederholen und dann arge Verlegenheiten bereiten, wenn der Vorrath an Hervorrufungsflüssigkeit ausgegangen ist (man darf ja nicht viel im Vorrath machen!) und auf das Auflösen und Abkühlen der neuen Lösung gewartet werden muss.

Die Eisenvitriollösung kann in grösserem Vorrathe hergestellt werden. Sie oxydirt sich wohl auch allmälig, aber bekanntlich nicht sehr rasch und der Vorrath hält sich hinreichend 1—2 Wochen lang. Leider sind die Eisenammon- und Eisennatron-Doppelsalze, welche haltbarer sind, in Wasser viel schwerer löslich als Eisenvitriol und deshalb nicht so brauchbar wie dieser.

Durch diese Veränderung wird auch Manchem über die Schwierigkeit hinausgeholfen, sich oxalsaures Eisen in fester Form zu verschaffen, denn es ist im Handel schwer zu bekommen, ferner ist der Eisenvitriol

das billigste Eisensalz. Es wird Jeder unseren Eisenoxalat-Entwickler sich leicht mischen können und seiner praktischen Verwendung steht dann nichts im Wege.

Ein Uebelstand aber liegt darin, dass der Eisenvitriol in Lösung hinzugefügt wird und dadurch der Hervorrufer verdünnt wird, was bei dem Eintragen des festen Eisenoxalates in die Kaliumoxalat-Lösung nicht der Fall ist. Bis zu einem gewissen Grade lässt sich dagegen vorbeugen, dass man stärkere Eisenvitriollösungen nimmt, denn der Eisenvitriol löst sich ungefähr in seinem doppelten Gewichte Wasser. Ohne auf diesen Gegenstand, der ja nach dem Erwähnten leicht zu verstehen ist, weiter einzugehen, überlassen wir es Jedem ganz nach seinem Geschmacke Modificationen und Varianten der hier mitgetheilten Vorschriften zu geben und machen nur darauf aufmerksam, dass die Vermehrung des Eisenvitriols ihre Grenzen hat.

So lange man nur so viel Eisenvitriol zusetzt, dass etwas mehr als die Hälfte des Kaliumoxalates unzersetzt ist, wird sich kein Niederschlag, sondern eine rothe Lösung bilden. Sowie aber zuviel Eisenvitriol hinzugefügt wird, entsteht (meistens nicht augenblicklich, sondern erst nach beiläufig einer Minute), ein gelber Niederschlag von Eisenoxalat, welcher nicht mehr genug Kaliumoxalat zur Lösung findet. Man muss in diesem Falle mehr Kaliumoxalat zusetzen. Das pulverige Eisenoxalat würde unzählige Pünktchen am Negativ verursachen.

Die mit Eisenoxalat hervorgerufenen Negative auf Bromsilberplatten sind ganz schleierlos, während die mit ammoniakalischer Pyrogallussäure hervorgerufenen Gelatineplatten oft über die ganze Platte hin einen gelblichen Ton haben, der mitunter bis zu einer störenden Verschleierung anwächst. Werden die Negative vor und nach dem Behandeln mit der Eisenoxalat-Lösung mit hartem, viele Kalksalze enthaltenden Brunnenwasser gewaschen, so erscheinen sie nach dem Fixiren schwach milchig getrübt. Namentlich bei Gelatineplatten haben wir diese Beobachtung gemacht. Der Grund davon liegt in der Bildung von unlöslichem weissen oxalsauren Kalk, welcher sich über die Platte in einer dünnen Schicht lagert. Diese schwache weissliche Trübung, wenn man sie so nennen will „ein weisser Kalkschleier“, erweist sich beim Copiren als ganz unschädlich, ja sogar unmerklich, weil die weisse Farbe den Durchgang der chemisch wirksamen Strahlen in nicht bemerkbarem Grade hemmt. Der „Kalkschleier“ kann aber auch auf mehrfache Weise verhindert oder beseitigt werden: Entweder wascht man die Platte mit Fluss- oder Regenwasser, oder man versetzt das Waschwasser mit oxalsaurem Kali und lässt absetzen, damit der Kalk ausgeschieden wird (natürlich darf dieses Waschwasser anderweitig nicht verwendet werden) oder man versetzt das Brunnenwasser, mit welchem der Eisenoxalat-Entwickler abgespült wird, mit etwas Salzsäure; der oxalsaure Kalk ist nämlich in verdünnter Salzsäure löslich. Der weisse Schleier verschwindet überdies beim Lackiren der Platte von selbst.

Wenn der Eisenoxalat-Entwickler in ganz vollgefüllten Flaschen, welche wohlverkorkt und versiegelt sind, aufbewahrt wird, so hält er sich sehr lange. Der fertige Eisenoxalat-Entwickler hält sich in halbgefüllten oder offenen Flaschen, Cuvetten etc. nur 1—2 Tage, weil er an der Luft sich äusserst rasch oxydirt; wird die Luft gänzlich ferngehalten, so

ist die Haltbarkeit der Eisenoxalat-Lösung eine sehr grosse. Dies hat auch vor uns Abney angegeben [1]). Wir machen auf die unschätzbaren Vorzüge aufmerksam, welche der Eisenoxalat-Entwickler, namentlich für Dilettanten gewährt, wenn er in kleine, etwa 100 ccm oder $^1/_4$ Liter fassende Flaschen abgezogen und verkauft wird. Die Flüssigkeit muss dann schon mit dem nöthigen Bromkaliumzusatz (wir schlagen $^1/_2$ ccm Bromkaliumlösung pro 100 ccm vor, weil mit diesem Gehalte auch der Ungeübte unmöglich Schleier bekommt) versetzt sein. Der Tourist braucht von nun an nicht die geringsten Mischungen von Präparaten etc. zu machen, er kann lichtempfindliche Platten und Hervorrufungsflüssigkeit fertig kaufen, wie der Maler Leinwand und Farben, und kann Aufnahmen machen, ohne irgend welche photographische Vorkenntnisse zu besitzen. Misserfolge, wie solche durch unvorsichtigen Ammonzusatz bei der Pyrogallus-Entwicklung vorkommen, sind nicht denkbar.

Ausdrücklich aber machen wir darauf aufmerksam, dass durch einen einfachen Kunstgriff auch stark überbelichtete Platten ganz gut mit Eisenoxalat zu entwickeln sind. Oft kommt es vor, dass eine ganze Serie von Platten überexponirt ist. Dies wird namentlich bei Platten eintreten, welche von Dilettanten exponirt und dann dem Photographen zur Entwicklung übergeben wurden, der damit seine liebe Noth hat. Einfache Vermehrung des Bromkaliumgehaltes genügt durchaus nicht; die Bilder werden dann ungemein hart. Dagegen lassen sich überexponirte Platten sehr gut hervorrufen, wenn man den von uns angegebenen Eisen-Entwickler mit dem gleichen oder zwei-, drei-, vier- und fünffachen Volum Wasser verdünnt. War die Belichtung der Platten sehr lang, so kann noch mehr Wasser dazugemischt werden und selbst eine Eisenoxalat-Lösung, welcher das 20fache Volum Wasser beigemischt wurde, besitzt noch eine hervorrufende Kraft. Je länger die Exposition, desto verdünnter die Eisenlösung und umgekehrt.

Schliesslich wiederholen wir, dass der Eisenoxalat-Entwickler auf Collodionbromsilber-Emulsionsplatten ebenso vortrefflich wirkt, wie auf Gelatineplatten, vorausgesetzt, dass beide Arten von Bromsilber auf dieselbe Weise präparirt sind; die Collodionemulsion darf aber kein überschüssiges Silbernitrat und keine erheblichen Mengen von Chlorsilber enthalten, sonst treten Schleier auf. Ebenso wenig lässt sich auf Bad-Bromsilberplatten [2]) der Eisenoxalat-Entwickler mit Sicherheit anwenden, denn auch hier finden sich minimale Mengen von freiem Silbernitrat vor.

Die Haack'schen Gelatineplatten, sowie englische Platten geben mit dem Eisenoxalat-Entwickler vortreffliche Resultate. Dies geht nicht nur aus den von Herrn Hauptmann Tóth und mir gemachten Versuchen hervor, sondern wird auch durch die von Herrn Haack und Herrn Hofphotographen Burger gemachten Entwicklungs-Proben bestätigt, welche diese wegen ihrer Erfahrung über Trockenplatten und wegen ihrer Aufnahmen rühmlichst bekannten Photographen in meiner Gegenwart mit der beschriebenen Eisenauflösung machten.

---

[1]) S. Photogr. Corresp. Nr. 187, pag. 128, ferner *Brit. Journ. of Phot.* Nr. 1013, pag. 469.

[2]) D. h. Platten, welche durch Ueberziehen von Glasplatten mit Bromsalzcollodion, Baden in dem Silberbade und sorgfältiges Waschen dargestellt sind.

Es ist bemerkenswerth, dass das oxalsaure Eisenoxyd-Kali, welches durch Oxydation des oxalsauren Eisenoxydul-Kali (Eisenoxalat-Entwickler) an der Luft entsteht, lichtempfindlich ist und durch die Einwirkung des Sonnenlichtes wieder in Oxydulsalz übergeht, welche Beobachtung schon Bussy im Jahre 1838 machte. Das Sonnenlicht wirkt also dem Verderben des Eisenoxalat-Entwicklers durch Oxydation entgegen, indem es die Oxydation hemmt, respective das gebildete Oxyd wieder reducirt. Von diesem Gesichtspunkte aus sollte man erwarten, dass der durch Oxydation unwirksam gewordene Eisenoxalat-Entwickler durch andauerndes Sonnen regenerirt werde. Thatsächlich aber konnten wir diese Regeneration in offenen Gefässen gar nicht, in lose verschlossenen aber nur höchst unvollkommen bewerkstelligen, woran zum Theil die trübe Wintersonne Mitschuld haben kann.

Wie stellt sich nun die Wirkung des Kalium-Eisenoxalates, schlechtweg Eisenoxalat-Entwickler genannt, zu der alkalischen Pyrogallus-Entwicklung? Als wir zur Beantwortung dieser Frage schreiten wollten, drängte sich uns die weitere Frage auf, was ist „alkalische Pyrogallus-Entwicklung", kann man von einer „alkalischen Pyrogallus-Entwicklung" schlechtweg sprechen?

Die Wandlungen, welche die Zusammensetzung des alkalischen Pyrogallus-Entwicklers seit seiner Entdeckung durch Russel im Jahre 1862 [1]) durchmachte, sind mannigfaltig. Der Entdecker benutzte Aetzammoniak und beobachtete eine rasche Färbung der Flüssigkeit und zugleich eine braune Verschleierung der Bad-Bromtrockenplatten, sobald zuviel Ammoniak angewendet wurde. Den wunderbar günstigen Einfluss des Bromkaliums gegen Schleierbildung kannte man damals noch nicht und Verschleierungen mit ammoniakalischer Pyrogalluslösung treten nach unseren Versuchen bei Bad-Bromplatten, welche Spuren von Silbernitrat enthalten, viel bedeutender auf, als bei Bromsilber-Emulsionen, welche kein überschüssiges Silbernitrat enthalten. So erklärt es sich, dass früher, als man mit Bad-Trockenplatten arbeitete, schwache alkalische Pyrogallussäure-Entwickler angewendet wurden und erst mit der Einführung von Bromsilber-Emulsionen, welche meistens kein überschüssiges Silbernitrat enthielten, auch starke Pyrogallus-Entwickler angewendet wurden. Sutton [2]) wendete 1863 doppelt-kohlensaures Kali an statt Ammoniak, weil es niemals Schleier und Flecken geben sollte. Russel selbst schrieb in der zweiten Auflage seines Werkchens über das Tanninverfahren verdünntes kohlensaures Ammon vor und setzte 1864 der alkalischen Lösung Bromkalium zu [3]). Später wurden noch allerlei andere Substanzen der Pyrogallussäure zugesetzt, wie Soda, Pottasche, Aetzkali, doppelt-kohlensaures Kali und Ammon, Zuckerkalk [4]), metaphosphorsaures Natron, arseniksaures Kali, unterphosphorigsaures Kali, ameisensaures Kali [5]).

---

[1]) British Journ. 5. Nov. 1862. Phot. Arch. (1862) Bd. 3, pag. 248.
[2]) Phot. Arch. (1863) Bd. 4, pag. 251.
[3]) Phot. Arch. (1864) Bd. 5, pag. 338.
[4]) Davanne, Les progrès de la Photographie 1877, 34.
[5]) Carey Lea, Brit. Journ. 22, und 29. Juni 1877. Phot. Revue Bd. 1, pag. 45.

Auf die Wirkung des alkalischen Entwicklers hat die Concentration grossen Einfluss. Der concentrirte Entwickler bringt das latente Lichtbild nicht nur rascher hervor als der schwache, sondern er bringt auch mehr Details in den Schatten heraus. Eine Bromsilberplatte braucht nicht so lange belichtet zu werden, wenn das zur Hervorrufung dienende Alkali concentrirt ist; die Menge der anwesenden Pyrogallussäure kommt erst in zweiter Linie in Betracht. So mussten wir z. B. bei der Anwendung eines verdünnten Entwicklers mit kohlensaurem Ammon (1 : 200), wie er vor 10—15 Jahren gebräuchlich war, ungefähr fünfmal so lang belichten, als wenn concentrirte kohlensaure Ammonlösungen (1 : 5) benutzt worden waren. Wortley, welcher unseres Wissens zuerst mit Nachdruck auf die Vortheile des concentrirten alkalischen Entwicklers hingewiesen hatte, schrieb 1873 im Brit. Journ.[1]): „Man möchte denken, länger fortgesetzte Einwirkung eines schwächeren Entwicklers würde das Gleiche bewirken, wie ein kräftiger.“ Er versichert, dass dies nicht der Fall sei und auf keine Weise mit einem schwachen Entwickler dieselbe Empfindlichkeit zu erreichen sei, wie mit einem kräftigen. Die Praxis hat sich auch längst für den starken alkalischen Entwickler entschieden, den wir für alle Arten von Bromsilber-Gelatine-Emulsion, aber nicht für alle Arten von Bromsilber-Collodion-Emulsion tauglich fanden. Der Grund liegt unserer Erfahrung nach darin, dass alle Gelatine-Emulsionen mit überschüssigem Bromkalium oder sonst einem löslichen Bromid hergestellt werden müssen, Collodion-Emulsionen oder Bad-Trockenplatten aber mitunter überschüssiges Silbernitrat und kein lösliches Bromid enthalten und dann sehr häufig Schleier geben.

Ein kräftiger alkalischer Entwickler ist nothwendig, um die höchste Empfindlichkeit der Bromsilberplatten zu erreichen. Die Kraft des alkalischen Pyrogallus-Entwicklers ist aber nicht nur durch die Concentration desselben, sondern auch durch die Qualität der zugesetzten alkalisch reagirenden Substanz bedingt. Wir wollen die älteren widersprechenden Angaben lieber nicht anführen, wie z. B. Suttons Beweisführung[2]) von der Unmöglichkeit ammoniakalische Pyrogalluslösung für Bromsilberplatten zu verwenden, weil dadurch jede Lichtwirkung sofort zerstört wird (!) u. A. m. Viele Angaben finden sich vor, welche darauf hindeuten, dass Aetzammoniak viel energischer als das Carbonat wirke, und dass darauf bei der Herstellung der Entwicklervorschriften Rücksicht genommen werden muss.

Wir griffen die Sache auf und stellten 15perc. wässerige Lösungen von doppelt-kohlensaurem Kali, entwässertem kohlensaurem Natron, anderthalb-kohlensaurem Ammon, ferner 10perc. Ammoniak- und Aetzkalilösungen her. Von den drei ersteren wurde auf je 20—30 ccm Lösung, 5 ccm einer 5perc. Pyrogalluslösung und 10—15 Tropfen Bromkalium (1:10) gegeben. Das Aetzammoniak und Aetzkali wurden tropfenweise 2—5 Tropfen zu 100 ccm. Wasser gegeben und Pyrogallussäure und Bromkalium in demselben Verhältnisse wie oben angewendet. — Die Proben wurden in der Regel mit Bromsilber-Collodionemulsion[3]), sonst mit Gelatine-Emulsion

[1]) Auch Phot. Arch. (1873) Bd. 14, pag. 104.

[2]) Phot. Arch. (1867) Bd. 5, pag. 381.

[3]) Es wurden meistens Bromsilber-Emulsionen benützt, welche mit geringen Mengen von Silberüberschuss dargestellt und dann mit einem löslichen Chlorid (z. B. Chlorcalcium) im Ueberschuss versetzt wurden. Auch Platten mit Bromidüberschuss und Tanninpräservativ wurden versucht.

gemacht; das Verhältniss der Wirkung der Hervorrufer ist bei beiden Emulsionen dasselbe.

Dabei fanden wir das doppelt-kohlensaure Kali und Natron am wenigsten wirksam. Sie gaben (bei der Aufnahme eines aus Gypsfiguren, Laubwerk und Sammt componirten Objectes) nur die grellsten Lichter, während das Aetzammoniak ein vollständig ausexponirtes Negativ gab. Der Entwickler mit Aetzammoniak, wie ihn Obernetter und Haack[1]) zur Entwicklung ihrer Gelatineplatten vorschreiben, ist kräftiger, obschon nur 10 Tropfen Ammoniak auf 250 ccm Wasser zugesetzt werden, als der mit kohlensaurer Ammonlösung, selbst mit gesättigter (etwa 1 : 3), aber die letztere wieder kräftiger als doppelt-kohlensaures Natron. Gleich concentrirte Lösungen von Soda und anderthalb-kohlensaurem Ammon (glasiges) wirken annähernd gleich. Die Soda zeichnet sich aber durch Kraft und namentlich Klarheit aus, welche sie den damit hervorgerufenen Negativen ertheilt; sie übertrifft hierin das Ammoniak und selbst das anderthalbkohlensaure Ammon. Eine kalt gesättigte Lösung von Soda mit Pyrogallus und Bromkalium versetzt, gibt einen Entwickler, welchen wir auf Collodionemulsion lieber als andere alkalische Pyrogallus-Entwickler anwenden[2]). Der Aetzammon-Entwickler braucht die kürzeste Exposition, kürzer als das kohlensaure Ammon und Soda und noch viel kürzer als doppelt-kohlensaures Natron. Die Wirkung des 6 Perc. Eisenoxalat enthaltenden Eisenoxalat-Entwicklers kommt dem Aetzammon-Entwickler sehr nahe, erreicht ihn aber nicht ganz und steht zwischen dem kohlensauren Ammon und Aetzammon, aber viel näher dem letzteren. Enthält der Entwickler 10 Proc. Eisenoxalat, so übertrifft er den Obernetter'schen Entwickler und bringt die Bilder vielleicht noch rascher hervor. Unser Eisenoxalat-Entwickler wirkt ebenso rasch und gibt ebenso detaillirte, aber contrastreichere und klarere Bilder; die Weichheit oder Härte der Negative lässt sich übrigens durch den Bromkalium-Zusatz verändern. Am schnellsten wirkt der Aetzkali-Entwickler, der aber leicht Schleier gibt.

Die Energie des Entwicklers steht mit der Schnelligkeit des Heraustretens, Erscheinens des Bildes sowie der Kürze der Exposition in Zusammenhang. Ein zu energischer alkalischer Entwickler verschleiert selbst jene Bromsilberplatten, welche mit Bromidüberschuss hergestellt sind. Diese „chemischen Schleier" treten auch bei völligem Lichtabschluss auf und entstehen nur zufolge der heftigen reducirenden Wirkung. Solche Schleier, welche nicht durch den Zutritt von Licht entstanden sind, nennen wir „chemische Schleier". Diese Verschleierung zufolge einer zu energischen Wirkung hat man bei selbst gesättigten Lösungen von doppelt- und einfach-kohlensaurem Natron und von kohlensaurem Ammon nicht zu fürchten, sie tritt aber ein, wenn man zu der Pyrogallussäure etwas mehr Aetzammon oder Aetzkali nimmt, als Obernetter vorschreibt. Dann wird das Negativ schleierig, flau und unbrauchbar. Hier wäre

---

[1]) 5 ccm Pyrogalluslösung (1 : 10), 4 ccm Bromkalium (1 : 10), 250 ccm Wasser und 10 Tropfen Ammoniak.

[2]) Folgende Formel ist sehr empfehlenswerth: 50 ccm einer kalt gesättigten Sodalösung (am besten calcinirte Soda) werden mit 5 ccm einer alkoholischen Pyrogalluslösung (1 : 10) und 20 Tropfen Bromkalium (1 : 10) vermischt. Der Preis dieses Hervorrufers ist geringer als der des mit kohlensaurem Ammon hergestellten.

also vorläufig die Grenze für die Abkürzung der Belichtungszeit durch die Vermehrung der Concentration vorgeschrieben, denn der Bromkalium-Zusatz will in solchen Fällen aus verschiedenen Gründen nicht mehr recht helfen.

Die Lösung des käuflichen anderthalb-kohlensauren Ammon (glasig, durchsichtig) wird durch das Hindurchleiten von Kohlensäure in das doppelt-kohlensaure Salz übergeführt; ebenso das trockene Salz durch Verwitterung. In beiden Fällen sinkt seine Wirksamkeit bedeutend. Das verwitterte Salz wird auch in der photographischen Praxis nicht gerne verwendet [1]). Die geringe Wirksamkeit scheint demnach allen Bicarbonaten zuzukommen. Vom Natrium- und Ammonium-Bicarbonat haben wir es soeben erwähnt und die geringe Wirksamkeit des Kalium-Bicarbonats hat Carey Lea [2]) durch Vergleichung mit einer äquivalenten Menge von anderthalb-kohlensaurem Ammon gefunden.

Geradezu überraschend ist folgende Erscheinung: Löst man Pyrogallussäure und Bromkalium in reinem Wasser und setzt auf 100 ccm 5 Tropfen Aetzammoniak zu, so ist die Wirkung des Entwicklers sehr energisch, d. h. das Bild kommt rasch und nach kürzerer Belichtung, aber auch leicht schleierig hervor. Sie ist weniger energisch, wenn man Pyrogallussäure und Bromkalium in einer gesättigten anderthalb-kohlensauren Ammonlösung löst und dann ebenfalls dieselbe Menge Aetzammoniak zusetzt, ja man kann in letzterem Falle die Menge des Aetzammoniaks verdoppeln und verzehnfachen ohne eine Verschleierung zu bekommen, während im anderen Falle, in welchem das Aetzammon zu blossem Wasser gesetzt wird, die Wirkung eine stärkere ist und bei einem ebenso grossen Ammonzusatz die Verschleierung unfehlbar eintreten würde. Dennoch ist die Erklärung einfach, weil im zweiten Fall einfach-kohlensaures Ammon (aus dem Sesquisalz) gebildet wird, das weniger energisch als kaustisches Ammon wirkt, aber es wirkt energischer als anderthalb-kohlensaures Salz und die Wirkung des letzteren kann durch einen Ammonzusatz gebessert werden.

Soda zeigt sich ungefähr gleich wirksam wie das anderthalb-kohlensaure Ammon, obwohl wir dem ersteren eine etwas schwächere Wirkung zuschreiben. Zur Entwicklung von Collodionemulsionsplatten lässt sich Soda in einer starken Lösung (kalt gesättigt) mit Vortheil verwenden und gibt klare Platten. Es wirkt schwächer als Eisenoxalat oder Pyrogallus und Aetzammon.

Wir halten es nicht für überflüssig zu erwähnen, dass mit der Energie des alkalischen Hervorrufers mit kohlensauren Salzen die Möglichkeit Schleier zu erhalten wächst, aber starke Pyrogallusentwickler mit Aetzammon oder Aetzkali mit Gewissheit Schleier geben; ferner ist es hochwichtig, dass der sehr energisch wirkende Eisenoxalat-Entwickler

---

[1]) Namentlich Warnerke (Phot. Corr. Nr. 180, pag. 235) betont die bessere Wirksamkeit des harten, glasigen kohlensauren Ammon bei der Entwicklung von Bromsilberplatten. Die zur Prüfung seines preisgekrönten Trockenverfahrens zusammengetretene Commission erhielt Anfangs keine guten Resultate, „weil das kohlensaure Ammon von schlechter Qualität war“; wahrscheinlich hatte man mit zerfallenem doppelt-kohlensaurem Ammon gearbeitet, und erst als man glasiges, anderthalb-kohlensaures Salz nahm, waren die Erfolge befriedigend.

[2]) Philad. Phot. 1869. Juni.

viel weniger (oder gar keine) Schleier gibt, als das langsamer arbeitende kohlensaure Ammon, daher das erstere ganz besonders zur Erzeugung klarer Negative geeignet ist.

Wenn die alkalisch reagirenden Substanzen in der Reihenfolge ihrer reducirenden Wirksamkeit mit Pyrogallussäure so geordnet werden, dass die am schwächsten wirkenden zuerst, die am stärksten wirkenden zuletzt genannt sind, so ergibt sich folgende Tabelle:

1. Doppelt-kohlensaures Kali oder Natron (am schwächsten wirkend),
2. Doppelt-kohlensaures Ammon,
3. { Einfach-kohlensaures Natron, Anderthalb-kohlensaures Ammon,
4. Einfach-kohlensaures Ammon,
5. Oxalsaures Eisenoxydul-Kali,
6. Aetzammoniak,
7. Aetzkali.

Sollen diese Substanzen mit Vortheil zur Hervorrufung von Bromsilberplatten verwendet werden, so müssen sie mit ein wenig Bromkalium versetzt werden. Von den erwähnten Körpern neigt sich Aetzammoniak und Aetzkali mit Pyrogallussäure am meisten zu einer Schwärzung des vom Licht gänzlich ferngehaltenen Bromsilbers, die Folge davon ist, dass die Platten leicht verschleiern; man kann dieselben nach allen bisher gemachten Erfahrungen nur sehr verdünnt anwenden. Es ist einigermassen schwierig mit dem normalen Aetzammoniak-Pyrogallus-Entwickler ganz klare Negative zu erhalten. Mit Soda-Pyrogallus oder kohlensaurem Ammon-Pyrogallus gelingt es (auch bei Gelatineplatten) leicht, aber man muss länger belichten. Für den Eisenoxalat-Entwickler braucht man nicht länger zu belichten und erhält dennoch klare Negative.

Eine Abkürzung der Belichtungszeit durch Vermehrung der Concentration des Alkali lässt sich bei der Verwendung von kohlensauren Salzen mit Pyrogallussäure, sowie bei dem Eisenoxalat-Entwickler in demselben Masse erreichen, als die Lösungen stärker gemacht werden und eine Grenze der weiteren Steigerung ist nur in der beschränkten Löslichkeit der Salze in Wasser zu suchen. Sind die alkalischen Lösungen auch sehr concentrirt, der Eisenentwickler wird von keiner übertroffen, sie stehen ihm im Gegentheil sogar nach. Der verdünnte Aetzammoniak-Pyrogallus-Entwickler kann durch eine Vermehrung des Ammoniaks wohl wirksamer, d. h. stärker reducirend, als der Eisenoxalat-Entwickler gemacht werden, dann aber tritt der chemische Schleier auf; wird aber der Aetzammon-Entwickler so schwach erzeugt, dass er keine Schleier mehr gibt, so verlangt er eine mindestens eben so lange, meistens sogar eine längere Belichtung, als der Eisenoxalat-Entwickler.

Daraus folgt, dass man durch Vermehrung der Concentration des Eisenoxalat-Entwicklers die Belichtungszeit der Bromsilberplatten abkürzen kann, ohne dass der Vermehrung der Concentration durch das Enstehen von Schleiern irgend welche Grenzen gesetzt würden. Der Aetzammon-Pyrogallus-Entwickler lässt wohl auch (bei grosser Verdünnung) das Gesetz erkennen: „Die Vermehrung des Alkali gestattet die Abkürzung der Belichtungszeit, jedoch nimmt mit der Vermehrung der Concentration des Alkali in hohem Masse die Neigung zur Schleierbildung zu.“